

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 88420105.4

51 Int. Cl.4: **C 25 D 5/44**
C 25 D 5/50, C 23 C 26/02

22 Date de dépôt: 29.03.88

30 Priorité: 30.03.87 FR 8704589

43 Date de publication de la demande:
02.11.88 Bulletin 88/44

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **CEGEDUR SOCIETE DE
TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY**
23, Rue Balzac
F-75008 Paris (FR)

72 Inventeur: **Badia, Michel**
Les Grenadines Chemin de la Carronerie
F-38700 La Tronche (FR)

Laviron, Clément
8 Place Aurore
F-13770 Venelles (FR)

Raynaud, Guy-Michel
4bis, rue Paviot
F-38120 Saint-Egrève (FR)

74 Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

54 Procédé pour former à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium une zone riche en aluminium d'au moins un des éléments nickel, fer, cobalt.

57 L'invention est relative à un procédé pour former à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium une zone riche en aluminium d'au moins un des éléments nickel, fer, cobalt.

Le procédé consiste à effectuer un dépôt électrochimique d'au moins un des éléments sur le substrat sans recourir à une couche intermédiaire puis à soumettre l'ensemble à un traitement thermique diffusion à une température supérieure à la température de fusion commençante d'au moins un des composés intermétalliques présents dans le substrat.

Il permet d'améliorer la dureté, la résistance à l'usure, à l'oxydation et à la corrosion ainsi que le module d'élasticité de substrats en alliage d'aluminium.

FIG.1



Description

PROCEDE POUR FORMER A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT EN ALLIAGE D'ALUMINIUM UNE ZONE RICHE EN ALUMINIURE D'AU MOINS UN DES ELEMENTS NICKEL, FER, COBALT

L'invention est relative à un procédé pour former à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium une zone riche en aluminium d'au moins un des éléments nickel, fer, cobalt.

Il est connu de revêtir la surface de pièces en superalliages à base de nickel ou de cobalt d'aluminium de nickel ou de cobalt afin d'améliorer leur tenue à la fatigue thermique et aux milieux sulfurés.

Ces revêtements sont généralement formés de plusieurs couches constituées de l'intérieur vers l'extérieur de la pièce, par de l'aluminium NiAl, de l'aluminium Ni_2Al_3 et un alliage d'aluminium et de mischmetal.

Lesdites couches sont obtenues soit en plongeant la pièce dans un bain de poudre métallique chauffée ou dans du métal fondu, soit en pulvérisant à la surface de la pièce des composés métalliques susceptibles par un traitement thermique convenable de développer les composés souhaités.

Ces pièces revêtues trouvent généralement leur application dans l'industrie aéronautique notamment pour la fabrication de composants de turbines de réacteur.

Dans le domaine des alliages d'aluminium, il est connu par le brevet US N° 3 888 746 de projeter de l'aluminium de nickel NiAl ou Ni_3Al à la surface du trochoïde d'un moteur rotatif en alliage d'aluminium comme sous couche à un revêtement ultérieur d'acier puis de chrome. Cette couche d'aluminium augmente la force de liaison entre l'aluminium et les couches extérieures.

Il est également connu, par la demande de brevet allemand DE 2 545 242 dans lequel on protège les pistons ou les chemises en alliages d'aluminium contre le grippage en déposant un film de molybdène, d'améliorer l'adhérence de ce film par l'interposition d'une sous couche d'aluminium de nickel déposée au moyen d'un chalumeau.

Bien que cela ne soit pas précisé, il s'agit vraisemblablement d'aluminium de formule chimique Ni_3Al ou NiAl, les seuls actuellement disponibles dans le commerce.

Les documents cités montrent donc, qu'en ce qui concerne l'aluminium, les aluminiums sont utilisés principalement comme couche intermédiaire assurant l'accrochage d'autres matériaux. Mais, en aucun cas, il n'est question d'utiliser l'aluminium lui-même comme revêtement ultime. Or, ces aluminiums sont doués de propriétés remarquables telles qu'une forte dureté, une résistance remarquable à l'usure, à l'oxydation et à la corrosion. De plus, leur limite élastique peut être fortement améliorée par l'addition de certains éléments tels que par exemple le hafnium, le molybdène, le zirconium. Il paraît donc intéressant de pouvoir mettre ces propriétés en valeur.

Ces documents montrent également que sur les alliages d'aluminium le revêtement est obtenu à partir d'un aluminium ayant été fabriqué antérieure-

ment au dépôt alors que sur les superalliages on peut, en raison de leur température de fusion élevée, développer des aluminiums in situ. D'où une possibilité d'application limitée aux aluminiums commercialisés et parmi lesquels l' Al_3Ni par exemple ne figure pas.

En outre, le procédé de projection à chaud d'un aluminium a pour inconvénients par rapport au procédé de formation in situ de conduire à une liaison moins bonne du revêtement avec le substrat, de créer des porosités induites et de former des couches épaisses par rapport à la granulométrie de la poudre projetée.

La demanderesse propose dans la présente invention un moyen permettant de s'affranchir de ces obstacles et, de ce fait, d'aller au-delà des méthodes actuelles d'apport extérieur d'aluminiums en développant la formation in situ de ces composés à partir des éléments simples aluminium, nickel, fer, cobalt.

Ce moyen est un procédé pour former à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium une zone riche en aluminium d'au moins un des éléments nickel, fer, cobalt caractérisé en ce que :

- on effectue un dépôt d'au moins un desdits éléments sur le substrat sans sous couche intermédiaire

- on soumet l'ensemble à un traitement thermique de diffusion à une température supérieure à la température de fusion commençante d'au moins un des composés intermétalliques présents dans le substrat.

Ainsi, à la différence des procédés de l'air antérieur, le procédé consiste, non pas à déposer un aluminium sur le substrat puis à accrocher sur ledit substrat mais, à déposer un élément métallique tel que le nickel, le fer, le cobalt puis à le transformer in situ en aluminium en utilisant l'aluminium du substrat.

Il est à noter que lors de la première phase du procédé, le dépôt doit être effectué directement sur le substrat et non par l'intermédiaire de sous couche d'accrochage qui empêcherait la formation de l'aluminium.

Dans le cas de dépôts électrolytiques, il est connu que la plupart des procédés de dépôt sur un substrat aluminium d'un métal comme le nickel par exemple nécessitent, pour obtenir un bon accrochage, le passage par des sous couches telles que par exemple de bronze et/ou de cuivre obtenues en bain cyanure.

Ces procédés ne sont pas recommandés et on utilisera de préférence le procédé de dépôt électrochimique revendiqué dans l'US 4 492 615 et qui consiste à décaper le substrat en le soumettant à une tension positive dans une solution de chlorure de nickel, d'acide borique et d'acide fluorhydrique avant d'effectuer le dépôt.

Dans tous les cas, la mise en oeuvre du procédé selon l'invention oblige donc à recourir à une

méthode de dépôt direct conduisant néanmoins à un accrochage convenable qui permette lors du traitement thermique d'assurer la diffusion indispensable à la formation de l'aluminium.

Pour assurer une diffusion régulière et les améliorations souhaitées, le dépôt est choisi à une épaisseur inférieure à 800 μm .

En ce qui concerne la deuxième phase du procédé selon l'invention, elle consiste à soumettre le substrat revêtu à un traitement thermique à une température qui, pour des raisons pratiques de durée et de qualité métal, n'excède pas de plus de quelques degrés la température de fusion commençante d'au moins un des composés intermétalliques présents dans le substrat. De préférence, l'écart entre les deux températures est compris entre 5 et 25°C car en-dessous de 5°C il n'y a pas d'adhérence entre les couches d'aluminium et le substrat et au-dessus de 25°C, il y a déformation trop importante du substrat.

Ce traitement peut être effectué dans un four conventionnel de traitement thermique où on maintient le substrat revêtu pendant une durée variable suivant le type d'aluminium qu'on veut former et par suite les propriétés qu'on veut développer. De manière préférentielle, cette durée est comprise entre 1 et 150 heures, fourchette en dehors de laquelle soit l'épaisseur de la zone riche en aluminium est insignifiante ou évolue trop lentement. Suivant la durée du maintien en température, on fait varier à la fois l'épaisseur et la composition des aluminures formés.

Ainsi, dans le cas particulier des aluminures de nickel, on obtient en fonction de la durée de maintien d'abord au contact du substrat une zone riche en Al_3Ni surmontée d'une zone riche en Al_3Ni_2 et d'une zone externe riche en nickel.

Si on continue le maintien en température, la zone riche en nickel disparaît progressivement tandis que les épaisseurs d' Al_3Ni et d' Al_3Ni_2 varient au profit de Al_3Ni .

Au bout d'un certain temps, seule la phase Al_3Ni subsiste avec une épaisseur finale cinq fois plus importante que l'épaisseur du dépôt initial de nickel.

On conçoit l'intérêt de ce procédé dans lequel, par un simple chauffage, dans des conditions telles qu'elles ne modifient pas la forme du substrat, on peut faire évoluer les propriétés du revêtement dans un domaine très étendu.

L'invention peut être illustrée à l'aide de cinq exemples d'applications suivants:

EXEMPLE 1

Après dégraissage selon les méthodes conventionnelles, un échantillon en alliage AA.7075 suivant les normes d'Aluminium Association, sous forme de tôle laminée (état T6) a été revêtu d'un dépôt de nickel d'une épaisseur de 20 μm selon la méthode décrite dans l'US 4 492 615.

Cet échantillon revêtu a ensuite été placé dans une enceinte à 530°C pendant 5 heures de manière à dépasser sa température de fusion commençante qui est voisine de 520°C à l'état homogénéisé.

On a observé la formation de deux couches superposées homogènes et adhérentes:

- la première, en contact avec le substrat d'aluminium, est constituée d' Al_3Ni et présente une épaisseur de 40 μm et une dureté de 700 Hv.

- la deuxième est au-dessus et constituée d' Al_3Ni_2 avec une épaisseur de 30 μm et une dureté de 1000 Hv.

Un échantillon revêtu, identique au précédent, placé dans une enceinte à 510°C pendant 5 heures a conduit à la formation de couches non adhérentes.

La figure 1 ci-jointe montre au grossissement 200 en coupe une vue micrographique du revêtement obtenu à 530°C.

EXEMPLE 2

On a utilisé le même échantillon que dans l'exemple 1 et après dégraissage et dépôt de la même épaisseur de nickel, on l'a placé dans une enceinte à 530°C pendant 15 heures.

Au cours de ce traitement thermique, on a observé une diffusion conduisant à une couche homogène et adhérente d' Al_3Ni faisant 100 μm d'épaisseur et présentant une dureté de 700 Hv.

A la sortie de l'enceinte, on peut soumettre l'échantillon à un refroidissement rapide par trempe à l'eau sans constater de décohésion de la couche puis à un traitement thermique de revenu durant 24 heures à 120°C de manière à restaurer les caractéristiques mécaniques de l'alliage AA.7075 à l'état T6 tout en maintenant les propriétés intrinsèques de la couche.

La figure 2 ci-jointe montre au grossissement 200 en coupe une vue micrographique du revêtement obtenu.

EXEMPLE 3

On a utilisé le même échantillon que dans l'exemple 1 sur lequel on a déposé 100 μm de nickel.

Après un traitement thermique de 120 heures à 530°C, on a obtenu une couche homogène d' Al_3Ni de 500 μm d'épaisseur.

EXEMPLE 4

On a utilisé un échantillon en alliage AA.5086 sur lequel on a déposé 20 μm de nickel selon la même méthode.

On l'a ensuite placé pendant une durée de 5 heures dans une enceinte à 600°C soit 15°C de plus que la température de fusion commençante.

On a obtenu une couche d' Al_3Ni de 100 μm .

EXEMPLE 5

On a obtenu les mêmes résultats que dans l'exemple 4 avec un alliage AA.6061 traité pendant 15 heures à 610°C soit 15°C de plus que la température de fusion commençante.

De tels revêtements permettent d'améliorer la dureté, la résistance à l'usure, à l'oxydation et à la corrosion de substrats en alliage d'aluminium. Cela permet aussi d'obtenir des pièces en alliage d'aluminium présentant, avec le revêtement proposé, un module d'élasticité amélioré.

Revendications

- 5
- 1 - Procédé pour former à la surface d'un substrat en alliage d'aluminium une zone riche en aluminure d'au moins un des éléments nickel, fer, cobalt caractérisé en ce que l'
- 10 - on effectue du dépôt d'au moins un desdits éléments sur le substrat sans sous couche intermédiaire,
- on soumet l'ensemble à un traitement thermique de diffusion pendant une durée comprise
- 15 entre 1 et 150 heures à une température supérieure à la température de fusion commençante d'au moins un des composés intermétalliques présents dans le substrat.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dépôt est effectué par voie électrochimique.
- 20 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le substrat est décapé par voie électrolytique avant dépôt.
- 25 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que dans le cas où l'élément déposé est le nickel, le substrat est décapé en le soumettant à une tension positive dans une solution de chlorure de nickel, d'acide borique et d'acide fluorhydrique.
- 30 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dépôt à une épaisseur inférieure à 800 µm.
- 35 6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que lors du traitement thermique, l'écart entre la température de traitement et la température de fusion commençante est compris entre 5 et 25°C.
- 40 7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le traitement thermique s'effectue par chauffage dans un four conventionnel.
- 45 8 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans le cas où l'élément déposé est le nickel, la durée de traitement est réglée de manière à développer la formation au contact du substrat d'une zone riche en Al_3Ni , recouverte d'une zone riche en Al_3Ni_2 et d'une zone riche en nickel.
- 50 9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la durée du traitement est prolongée, de manière à obtenir uniquement une zone riche en Al_3Ni recouverte d'une zone riche en Al_3Ni_2 .
- 55 10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la durée de traitement est prolongée de manière à obtenir exclusivement une zone riche en Al_3Ni .

60

65

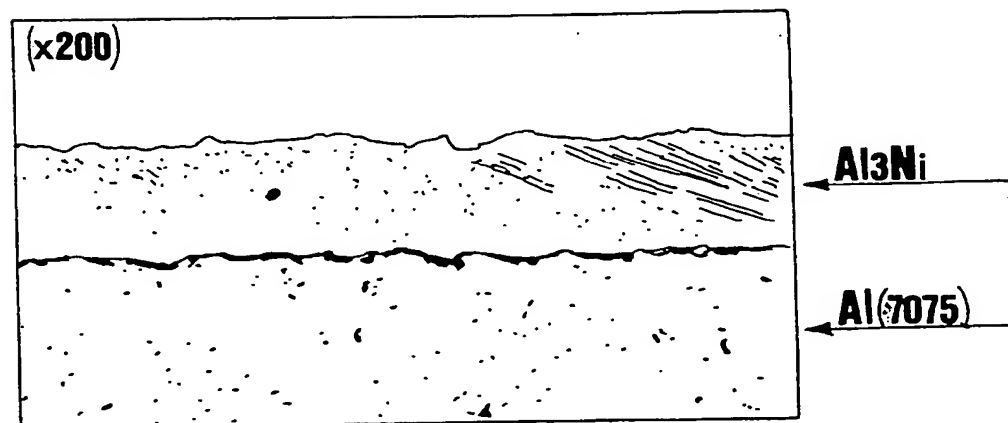
4

0289432

FIG.1



FIG.2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0105

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 362 026 (STEIGERWALD STRAHLTECHNIK GmbH) ---		C 25 D 5/44 C 25 D 5/50
A,D	EP-A-0 093 681 (ALUMINIUM PECHINEY) ---		C 23 C 26/02
A	S. WERNICK et al.: "The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys", vol. 2, 4ième édition, 1972, pages 874,875, Robert Draper Ltd, Teddington, GB, 1972 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 05 D 5/44 C 25 D 5/50 C 25 C 26/02
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 30-06-1988	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)